

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

● **BLACK BORDERS**

- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Process for producing sulphur from hydrogen sulphide

Patent Number: DE3526787
Publication date: 1987-01-29
Inventor(s):
Applicant(s): UNION RHEINISCHE BRAUNKOHLN (DE)
Requested Patent: ☐ DE3526787
Application Number: DE19853526787 19850726
Priority Number(s): DE19853526787 19850726
IPC Classification: C01B17/04
EC Classification: C01B3/04, C01B17/04G
Equivalents:

Abstract

The invention relates to a process for dissociating hydrogen sulphide into sulphur and hydrogen and subsequent quenching of the product.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3526787 A1**

⑤1 Int. Cl. 4:
C01B 17/04

②1 Aktenzeichen: P 35 26 787.9
②2 Anmeldetag: 26. 7. 85
④3 Offenlegungstag: 29. 1. 87

Benördent...

DE 3526787 A1

⑦1 Anmelder:

Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG, 5000
Köln, DE

⑦2 Erfinder:

Antrag auf Nichtnennung

⑤4 Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Spaltung von
Schwefelwasserstoff in Schwefel und Wasserstoff und an-
schließender Abschreckung des Produktes.

DE 3526787 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefelwasserstoff im Plasma in Schwefel und Wasserstoff gespalten wird und anschließend das Produkt abgeschreckt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Gleichgewichtsplasma gearbeitet wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Gleichstromlichtbogen gearbeitet wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Wasserstoff als Wärmeträger eingesetzt wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1–4, dadurch gekennzeichnet, daß im Temperaturbereich von 1000–2000°C, vorzugsweise 1200–1800°C gearbeitet wird.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1–5, dadurch gekennzeichnet, daß der als Wärmeträger dienende Wasserstoff getrennt von der H₂S-Spaltung erhitzt wird und anschließend der heiße Wasserstoff mit zu spaltendem H₂S gemischt wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1–6, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserstoff nach Entfernung des Schwefels in Hydrotreating-Anlagen rückgeführt wird.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Spaltung von Schwefelwasserstoff in Schwefel und Wasserstoff und anschließender Abschreckung des Produktes.

Schwefelwasserstoff fällt in einer Reihe technischer Prozesse wie z. B. bei der hydrierenden Verarbeitung fossiler Rohstoffe, beispielsweise von Erdöl, Schieferölen, Stein- und Braunkohle in sehr großen Mengen an. Bekanntlich werden die Rohstoffe selbst, sowie die Produkte aus diesen Rohstoffen entschwefelt, so beispielsweise Rohöldestillate, Kohlehydrierdestillate, aber auch schwere Rückstandsöle aus Krackverfahren, aus einer Vakuumdestillation oder aus überkritischen Extraktionen oder Kohle selbst.

Eine weitere Quelle von Schwefelwasserstoff sind beispielsweise Vergasungsreaktionen, in denen Kohlenstoff enthaltende Einsatzprodukte, wie Rückstandsöle oder Kohle mit Wasserdampf zu einem Gemisch von Kohlenmonoxid und Wasserstoff umgesetzt werden.

Technisch wird der bei solchen Umsetzungen anfallende Schwefelwasserstoff durch die sog. Claus-Reaktion in elementaren Schwefel und Wasser umgewandelt. Hierbei wird ein Teil des H₂S zu SO₂ verbrannt und anschließend H₂S mit SO₂ stöchiometrisch umgesetzt.

Der wertvolle ursprünglich zu Hydrierungen eingesetzte Wasserstoff geht hierbei letztlich durch Verbrennung zu Wasser verloren.

Es ist daher versucht worden, H₂S in Wasserstoff und Schwefel zu spalten, um den Wasserstoff auf diese Weise wieder gewinnen zu können.

So wird in der DE-AS 12 10 005 ein Verfahren beschrieben, bei dem H₂S nur in dem Umfang verbrannt wird, daß die notwendige Wärme zur thermischen Spaltung des verbleibenden H₂S zur Verfügung steht. Verbrennung und thermische Spaltung laufen nebeneinander ab, wobei die H₂S-Spaltung in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt wird.

Auch in der DE-OS 29 15 210 wird ein Verfahren beschrieben, in dem der Schwefelwasserstoff zur Spaltung auf eine Temperatur von 850–1600°C erhitzt wird. Der überwiegende Teil des H₂S durchströmt jedoch die Spaltzone unverändert, so daß zur vollständigen Spaltung ein großer Anteil des H₂S rückgeführt werden muß. Hierbei ist ein hoher Aufwand zur Produktgaswäsche erforderlich. Die Erhitzung kann bei diesem Verfahren durch Wärmezuführung von außen oder durch Verbrennen von zum H₂S zugemischtem Heizgas z. B. von Erdgas erfolgen.

In der DE-OS 32 24 870 wird ein Verfahren beschrieben, nach dem H₂S in einen Wirbelbettreaktor eingeführt wird, der wenigstens ein Bett aus einem Metallkatalysator aufweist und wobei der erzeugte Schwefel an den Katalysator chemisch gebunden wird. Die Reaktortemperatur wird bei 350–550°C gehalten. Anschließend muß der Schwefel aus der Katalysatorverbindung gewonnen werden.

Keines dieser Verfahren hat sich gegenüber dem Claus-Verfahren durchsetzen können, obgleich seit langem die oben genannte Aufgabe besteht, den im H₂S gebundenen Wasserstoff zurückzugewinnen.

Eine hervorragende Lösung dieser Aufgabe ist nunmehr gemäß vorliegender Erfindung gefunden worden, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefelwasserstoff im Plasma gespalten wird und anschließend das Produkt abgeschreckt wird.

Das zur Spaltung erforderliche Plasma kann nach bekannten Methoden erzeugt werden. Hierbei kommen grundsätzlich sowohl Niederdruck- als auch Hochdruckplasma in Frage. Erfindungsgemäß sind Plasmen mit Temperaturen zwischen 1000–2000°C bevorzugt. Jedoch auch höhere Temperaturen als 2000°C können erfindungsgemäß angewandt werden. Vorzugsweise werden Temperaturen von 1200–1800°C und besonders bevorzugt von 1350–1750°C angewandt.

Ein geeignetes Plasma ist beispielsweise ein Lichtbogenplasma (Flammenbogen) mit einer mittleren Temperatur von ca. 1500–1700°C. Die Plasmen können sowohl mit Gleichstrom als auch mit Wechselstrom erzeugt werden.

Bevorzugt wird erfindungsgemäß Wasserstoff als Wärmeträger verwendet, wobei dieser im Gemisch mit H₂S im Plasma vorliegen kann. Der Wasserstoff kann jedoch auch getrennt, beispielsweise durch einen Hochstrom-Drehstrom-Lichtbogen, auf Spalttemperatur gebracht werden und anschließend mit zu spaltendem H₂S zusammengebracht werden.

Das aus dem Spaltreaktor austretende Gas muß sehr schnell gekühlt werden auf eine Temperatur von <800°C.

In der Figur ist ein erfindungsgemäßes Beispiel für Spaltung von H₂S und Rückführung des H₂ dargestellt.

Das Abschrecken kann nach bekannten Verfahren stattfinden, wie sie beispielsweise bei der Erzeugung von NO aus Luft im Lichtbogen oder bei der Erzeugung von Acetylen verwendet werden. Zum Abschrecken kann erfindungsgemäß Wasser verwendet werden, wobei die Kühlung direkt oder indirekt erfolgen kann.

Nach dem Abschrecken erfolgt weitere Kühlung auf etwa 100 bis 150°C, wobei der Schwefel kondensiert und von Wasserstoff und nicht umgesetztem H₂S abgetrennt wird.

Bei nur geringfügigem Anteil von H₂S im Wasserstoff kann das Gas ohne weitere Trennung in Hydrierverfahren, wie beispielsweise Raffinationen und Hydrocrackverfahren eingesetzt werden.

Der in das Plasma zur Spaltung eingesetzte aus H_2S bestehende oder H_2S enthaltende Gasstrom kann, zumindest teilweise, im Wärmetausch gegen das aus dem Plasma austretende Produkt, aufgeheizt werden.

Es ist von Vorteil, wenn das Eintrittsgas frei bzw. weitgehend frei von Kohlenwasserstoffen ist, um Rußbildung zu vermeiden. Es können jedoch auch Kohlenwasserstoffe im Gasstrom enthalten sein, wobei diese im wesentlichen zu Acetylen umgesetzt werden.

Erfindungsgemäß kann das Abschrecken des austretenden Produkts auch durch Quenchen bzw. Umsetzung mit zugesetzten Kohlenwasserstoffen erfolgen. Hierbei kann die Wärme zur Erzeugung von insbesondere Ethylen genutzt werden.

Bei einem H_2S -Gehalt im Produktgas, der zu hoch zum Einsatz des Wasserstoff/ H_2S -Gemisch in Hydrierreaktionen ist, wird das H_2S entsprechend dem Stand der Technik durch Waschen abgetrennt und in die Plasmaspaltung rückgeführt, während der gereinigte Wasserstoff der Hydrierung zugeführt wird.

In der Figur ist ein erfindungsgemäßes Beispiel dargestellt. Über Leitung 1 tritt H_2S aus einer Raffinationsanlage 12 in den Plasmareaktor 4 ein. Über 13 kann gegebenenfalls zusätzlich Wasserstoff zugeführt werden. 2 sind die Elektroden des Plasmareaktors. Das Einsatzgas fließt durch das Rohr 17, in dem die Plasmaspaltung abläuft. Das Spaltgas gelangt dann unmittelbar in eine Kühlzone 16, die durch Kühlmantel 3 gekühlt wird. Am Ausgang von 16 besitzt das Gas eine Temperatur von $<800^\circ C$ und gelangt nun in Kühler 5. Aus 5 tritt das Gas mit einer Temperatur von ca. $120^\circ C$ aus und gelangt in Trennbehälter 6. Dort wird über 7 flüssiger Schwefel abgezogen.

Das abgetrennte Gas kann nunmehr je nach H_2S -Gehalt über 9 in der Wäsche 10 H_2S -frei gewaschen werden oder bei genügend niedrigem H_2S -Gehalt direkt in die Raffination 12 über 8 eingeführt werden. Aus 10 wird die Waschlauge über 11 abgezogen. Der aus der Waschlauge gewonnene H_2S wird in den Plasmareaktor rückgeführt. Der in 10 H_2S -frei gewaschene Wasserstoff gelangt über 14 nach 12.

45

50

55

60

65

Figur

